

OCT 07 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Christian MARZOLIN, et al.

GAU: 1762

SERIAL NO: 10/054,955

EXAMINER: PIANALTO,  
BERNARD D

FILED: January 25, 2002

FOR: PROCESS FOR TREATING ARCHITECTURAL MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of the PCT Application Number PCT/FR00/02255, filed August 4, 2000, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| France         | 99 10187                  | August 5, 2000        |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon

  
Jean-Paul Lavalleye  
Registration No. 31,451

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Joseph A. Scafetta, Jr.  
Registration No. 26,803

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 JAN. 2002

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
www.inpi.fr

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

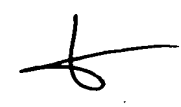
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

DB 540a W/170299

| <b>DATE DE REMISE DES PIÈCES</b> <b>5 AOUT 1999</b><br><b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b> <b>9910187</b><br><b>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT</b> <b>75 INPI PARIS</b><br><b>DATE DE DÉPÔT</b> <b>05 AOUT 1999</b>  |        | <b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b><br>RENOUS CHAN Véronique<br>SAINT-GOBAIN RECHERCHE<br>39, Quai Lucien Lefranc<br>F-93300 AUBERVILLIERS<br><br>n° du pouvoir permanent 422-5/S-006    références du correspondant VR8 1999045 FR    téléphone 01 48 39 59 54 |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
|--|--------|--|----------------------|----------------|--------|---------------|----------------------|--|--|--|--|
| <b>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</b><br><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire<br><input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen<br><br><input checked="" type="checkbox"/> demande initiale<br><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° |        | <b>Établissement du rapport de recherche</b> <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat<br>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non   |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
| <b>Titre de l'invention</b> (200 caractères maximum)<br>PROCEDE DE TRAITEMENT DE MATERIAU ARCHITECTURAL  |        |  |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
| <b>3 DEMANDEUR (s)</b> n° SIREN <input type="text"/> code APE-NAF <input type="text"/><br>Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination<br>MATERIAUX DE CONSTRUCTION INTERNATIONAL (M.C.I.)   |        | Forme juridique<br>Société Anonyme   |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
| Nationalité (s) FRANCAISE  |        | Adresse (s) complète (s)<br>18, avenue d'Alsace<br>92400 COURBEVOIE  |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
| Pays<br>FRANCE   |        | En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>   |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
| <b>4 INVENTEUR (s)</b> Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée  |        |  |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
| <b>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b> <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission   |        |  |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
| <b>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</b><br><table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>   |        |  |                      | pays d'origine | numéro | date de dépôt | nature de la demande |  |  |  |  |
| pays d'origine   | numéro | date de dépôt  | nature de la demande |                |        |               |                      |  |  |  |  |
|  |        |  |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
| <b>7 DIVISIONS</b> antérieures à la présente demande n° <input type="text"/> date <input type="text"/> n° <input type="text"/> date <input type="text"/>   |        |  |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |
| <b>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b><br>(nom et qualité du signataire)<br>Véronique RENOUS CHAN  |        | SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION<br><br>SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI<br>  |                      |                |        |               |                      |  |  |  |  |

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

|  |                      |                             |          |
|--|----------------------|-----------------------------|----------|
| <b>Vos références pour ce dossier</b><br>(facultatif)  |                      | VR8 1999045 FR              |          |
| <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>  |                      | FR99/10187                  |          |
| <b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b><br>PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATERIAU ARCHITECTURAL   |                      |                             |          |
| <b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b><br>MATERIAUX DE CONSTRUCTION INTERNATIONAL (M.C.I.)<br>18, avenue d'Alsace<br>F-92400 COURBEVOIE<br>FRANCE   |                      |                             |          |
| <b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).</b> |                      |                             |          |
| Nom  |                      | MARZOLIN                    |          |
| Prénoms  |                      | Christian                   |          |
| Adresse  | Rue                  | 10, rue Sainte Anastase     |          |
|  | Code postal et ville | 75003                       | PARIS    |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |                             |          |
| Nom  |                      | GERUSZ                      |          |
| Prénoms  |                      | Roman                       |          |
| Adresse  | Rue                  | 600 Chemin des Carronnières |          |
|  | Code postal et ville | 01960                       | PERONNAS |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |                             |          |
| Nom  |                      |                             |          |
| Prénoms  |                      |                             |          |
| Adresse  | Rue                  |                             |          |
|  | Code postal et ville |                             |          |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |                             |          |
| <b>DATE ET SIGNATURE(S)<br/>DU (DES) DEMANDEUR(S)<br/>OU DU MANDATAIRE</b><br>(Nom et qualité du signataire)   |                      |                             |          |
| Le 03 AOUT 2000<br>Stéphane LE CAM<br>Pouvoir n° 422-5/S-006   |                      |                             |          |

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

| PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS<br>OU PLANCHE(S) DE DESSIN |              |            | R.M.* | DATE<br>DE LA<br>CORRESPONDANCE | TAMPON DATEUR<br>DU<br>CORRECTEUR |
|--|--------------|------------|-------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Modifiée(s)  | Supprimée(s) | Ajoutée(s) |       |                                 |                                   |
| p 2 à 23   | 24           |            |       | 13/10/99                        | EML / 15 OCT 1999                 |
| p 20 à 23  |              |            | X     | 14/06/00                        | EML / 31 JUL. 2001                |
|  |              |            |       |                                 |                                   |
|  |              |            |       |                                 |                                   |
|  |              |            |       |                                 |                                   |
|  |              |            |       |                                 |                                   |
|  |              |            |       |                                 |                                   |
|  |              |            |       |                                 |                                   |
|  |              |            |       |                                 |                                   |

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

**PROCEDE DE TRAITEMENT DE MATERIAU ARCHITECTURAL**

5

La présente invention concerne un procédé de traitement de matériaux architecturaux, visant à leur conférer une nouvelle fonctionnalité.

10 Les matériaux plus particulièrement visés sont ceux utilisés dans le bâtiment en tant que matériau de façade, de bardage, de toiture ou de sol et susceptibles d'offrir une certaine porosité/perméabilité vis-à-vis de liquides relativement fluides, tels que l'eau, sur une profondeur décelable, par exemple d'au moins un à quelques microns. Il s'agit notamment de  
15 matériaux du type enduits de façade, dalles et pavés de béton, béton architectonique, tuiles, ardoises et tous matériaux de formes variées à base de composition cimentaire, de béton, de terre cuite, ou de pierre du type granit ou marbre.

La nouvelle fonctionnalité que l'invention cherche à leur conférer  
20 concerne des propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides, obtenues à l'aide de matériaux semi-conducteurs à base de sulfure ou d'oxyde métallique, notamment à base d'oxyde de titane cristallisé sous forme anatase, présentant une activité photocatalytique : ces matériaux sont en effet aptes, de manière connue, à initier des réactions radicalaires  
25 provoquant l'oxydation et la dégradation de produits organiques sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, des ultraviolets en ce qui concerne l'oxyde de titane.

Il y a actuellement une réelle demande pour ce nouveau type de fonctionnalité : ces matériaux utilisés dans la construction ont en effet  
30 tendance à perdre très vite leur aspect neuf en raison d'une part de leur présence dans des environnements salissants et d'autre part de leur porosité et/ou rugosité de surface qui facilitent l'accrochage de la salissure. Les salissures fréquemment rencontrées sont par exemple les



micro-organismes qui affectent non seulement l'aspect, mais aussi, à terme, les propriétés structurelles du matériau. Ainsi, les tuiles se recouvrent d'algues, de lichens ou de mousse en environnement humide. Il en est de même pour les dalles ou pavés de béton quand ils sont utilisés pour faire des terrasses ou dans l'aménagement des jardins, et les enduits de façade constituent aussi un substrat propice au développement de végétaux de ce type.

Des salissures proviennent également de l'encrassement généré par la pollution organique urbaine, constituée notamment de suies automobiles ou industrielles, suies qui tendent en outre à favoriser l'accrochage de poussières minérales sur le matériau, créant à sa surface des croûtes sombres.

On peut aussi mentionner les salissures affectant les dalles de sol du type huile de vidange, graisse, et les façades, comme les graffitis.

Apporter à tous ces matériaux une fonction " auto-nettoyante " par des éléments actifs photocatalytique apparaît donc donner une réponse au moins partielle à ce problème, en permettant à tout le moins d'espacer les opérations de nettoyage, ces éléments actifs favorisant la dégradation d'espèces organiques en présence d'oxygène, d'eau et d'un rayonnement approprié de type U.V., c'est-à-dire généralement dans les conditions d'exposition à l'atmosphère ambiante naturelle.

Des publications font déjà état de l'utilisation de particules d'oxyde de titane photocatalytique pour traiter des matériaux architecturaux en vue d'obtenir un effet anti-salissures.

Ainsi, la demande de brevet WO97/10185 décrit le dépôt de revêtements photocatalytiques sur des substrats verriers, revêtements comprenant des particules de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique et un liant minéral issu de la décomposition thermique à haute température de précurseurs organo-métalliques.

On peut également citer la demande de brevet WO98/05601 décrivant l'incorporation de particules de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique directement dans un liant hydraulique pour composition cimentaire pour

faire des enduits de façade, et la demande de brevet EP-0 633 064 A1 décrivant des revêtements associant des particules de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique et un adhésif peu susceptible de dégradation photocatalytique du type polymère fluoré, pour traiter des substrats en  
5 verre ou en métal notamment.

L'invention a alors pour but d'améliorer le traitement de substrats architecturaux du type " perméable ", (ce terme ayant été explicité plus haut), par des composés photocatalytiques, amélioration visant notamment une plus grande simplicité et/ou une plus grande souplesse  
10 dans sa mise en œuvre, ainsi qu'une plus grande tenue de ces composés auxdits substrats.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de traitement par imprégnation de matériau architectural " perméable ", procédé comportant la projection sur le matériau d'une ou plusieurs dispersions en phase  
15 liquide d'au moins un type de composés photocatalytiques et d'au moins un type de composés promoteur d'adhérence desdits composés photocatalytiques audit matériau architectural.

On comprend par matériau " perméable " tout matériau utilisé dans la construction qui est susceptible de laisser pénétrer sur une certaine  
20 épaisseur des phases liquides du type aqueux, par exemple sur au moins 20 nm jusqu'à notamment 100 ou 50  $\mu\text{m}$ , notamment sur au moins 1 à 10 $\mu\text{m}$ , soit notamment tous les types de matériaux cités dans le préambule de la présente demande.

On comprend par " imprégnation " le fait que l'essentiel du  
25 traitement conduit non seulement à un revêtement contenant les composés photocatalytiques et situé uniquement en surface du matériau, mais aussi à une introduction de ces composés dans l'épaisseur même du matériau grâce à la phase liquide vecteur et à sa porosité naturelle. Une fois le matériau traité, de la façon détaillée ci-dessous, les composés  
30 photocatalytiques (dits ci-après " actifs " par souci de concision) vont diffuser sur une certaine épaisseur dans une zone superficielle du matériau, en affleurant à sa surface, cette imprégnation étant

éventuellement " complétée " par la formation d'un revêtement au dessus du matériau, revêtement qui est préférentiellement mince voire discontinu (ou inexistant).

En général, la concentration en éléments actifs dans le matériau  
5 diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de sa surface extérieure : un gradient de concentration s'établit avec la concentration la plus élevée dans la zone affleurant la surface extérieure du matériau.

Cette imprégnation qui tire partie des caractéristiques intrinsèques de porosité des matériaux traités est particulièrement avantageuse : en  
10 effet, d'une part on a observé une plus grande pérennité dans le temps de l'effet anti-salissures quand les éléments actifs diffusaient dans le matériau plutôt que lorsqu'ils restaient en surface, une telle diffusion rendant leur " accrochage " au substrat plus aisé et donc leur donnant une plus grande durabilité. D'autre part, même s'il y a une usure  
15 progressive du matériau, l'effet anti-salissures va perdurer du fait de cette diffusion, l'usure découvrant progressivement une nouvelle zone active. Enfin, il s'est avéré plus facile de conserver l'aspect visuel du matériau en évitant de former véritablement une couche en surface. Il est en effet généralement requis dans le domaine des matériaux de construction que  
20 tout traitement postérieur à la fabrication de ceux-ci, n'entraîne pas, ou le moins possible, de modification d'aspect, notamment de teinte, d'intensité de couleur, de brillance ou d'aspect mat.

De préférence, les composés " actifs " vis-à-vis de la photocatalyse sont à base d'oxyde(s) métallique(s) éventuellement dopé, par exemple de  
25 l'oxyde de zinc, de l'oxyde de tungstène ou de l'oxyde d'étain. L'exemple préféré selon l'invention concerne l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, qui est la phase cristallisée qui confère au  $\text{TiO}_2$  ses propriétés photocatalytiques. Il peut aussi s'agir de semi-conducteurs appartenant à la famille des sulfures, également au moins  
30 partiellement cristallisés comme le sulfure de zinc ou de bore. (Dans la suite du texte, pour plus de simplicité, on mentionnera plutôt l'oxyde de

titane, étant entendu que les indications données sont tout aussi valables pour les autres matériaux semi-conducteurs cités plus haut).

Avantageusement, ces composés " actifs " du type  $TiO_2$  sont utilisés sous forme de particules de diamètre moyen d'au plus de 150 ou 100 nm, notamment compris entre 20 et 60 nm, particules se trouvant de préférence en suspension colloïdale dans une phase liquide, notamment essentiellement aqueuse. On évite ainsi au mieux que les particules ne s'agglomèrent, ce qui diminuerait notablement leur efficacité. On facilite ainsi leur dispersion homogène sur le matériau, tout en évitant la modification de son aspect.

Le promoteur d'adhérence est une caractéristique importante de l'invention : de préférence, il est soluble/dispersable en phase essentiellement aqueuse, tout comme les composés " actifs ". Le choix de l'eau (majoritairement, même s'il peut être additionné de solvants organiques miscibles en petite quantité), est particulièrement avantageux au vu des matériaux à traiter : en effet, son coût, sa disponibilité, son absence d'éléments polluant sont très intéressants quand il s'agit de l'utiliser en quantité importante aussi bien dans l'usine de fabrication du matériau architectural (tuiles, dalles), que directement sur chantier lors de la pose même du matériau (enduits de façade), ou, alternativement, après une opération de nettoyage ou de ravalement, dans un contexte de rénovation de bâtiments par exemple.

Le promoteur d'adhérence est choisi préférentiellement de manière à être compatible chimiquement à la fois avec les composés " actifs " et le matériau architectural, pour assurer au mieux la répartition homogène et la fixation permanente des composés sur le matériau. Pour ce faire, on le choisit notamment de façon à ce qu'il soit apte, une fois projeté sur le matériau, à s'y fixer par durcissement, provoqué par une modification chimique et/ou physique dépendant de sa nature. Cette modification peut se faire dans un temps relativement court après projection ou plus progressivement, sans qu'il y ait nécessité de provoquer ce durcissement par un traitement spécifique du type chauffage. En effet, notamment si le

traitement se fait sur chantier, lors de la pose ou de la rénovation de matériaux de construction, il est important que la mise en œuvre du traitement soit la plus simple possible, (outre le fait que certains des matériaux peuvent ne pas pouvoir supporter des traitements particuliers).

- 5   Avantageusement, cette modification chimique et/ou physique spontanée, à l'exposition à l'atmosphère ambiante, peut être une carbonatation, une réaction de type réticulation et/ou une hydrolyse. Une modification de type physique peut être une coalescence.

10   Il est avantageux que cette transformation chimique les rende essentiellement insolubles en phase aqueuse, notamment dans une large gamme de pH (3-12). En effet, sans promoteur d'adhérence, les éléments " actifs " sous forme de particules ne parviennent pas à se fixer et sont lessivés par exemple par l'eau de pluie, dans un temps très court. Le rôle du promoteur d'adhérence est donc d'abord, en étant soluble/dispersable  
15   dans une phase liquide comme les composés " actifs ", de bien se mélanger, s'associer à eux. Puis le promoteur d'adhérence va les fixer définitivement au substrat en servant de liant, de matrice, du fait de son durcissement. S'il restait très soluble dans l'eau, le simple ruissellement d'eau de pluie entraînerait très vite les éléments actifs hors du matériau. Il  
20   est également important que le promoteur d'adhérence une fois durci résiste lui-même au mieux à l'effet de dégradation photocatalytique induite par son contact étroit avec les éléments " actifs ".

25   Plusieurs familles de promoteur d'adhérence sont intéressantes. On peut choisir qu'un seul type de promoteur d'adhérence ou en associer plusieurs, en une ou plusieurs dispersions liquides.

30   Une première famille est celle des composés organo-métalliques, notamment les tétraalkoxydes de forme  $M(OR)_4$ , avec M le métal du type Ti ou Zr et R un radical carboné du type alkyl linéaire ou ramifié, tous identiques ou différents, ayant notamment de 1 à 6 C. On peut citer notamment le tétrabutoxyde ou tétrapropoxyde de titane ou de zirconium. Il peut aussi s'agir de trialkoxydes du type  $MR'(OR)_3$  avec R et R' des radicaux identiques ou différents du type des radicaux décrits plus haut.

Il peut également s'agir d'halogénure métallique, notamment de chlorure comme  $\text{TiCl}_4$ .

Tous ces composés sont hautement hydrolysables et il est donc préférable, pour qu'ils restent stables jusqu'à leur utilisation, de les associer dans leur phase liquide avec au moins un agent chélatant/stabilisant, par exemple du type  $\beta$ -dicétone comme l'acétylacétone (2,4-pentanedione), le benzoylacétone (1-phényl-1,3 butanedione), le disopropylacétylacétone, l'acide acétique, la diéthanolamine ou des composés de la famille des glycols comme l'éthylène glycol ou le tétraoctylèneglycol.

Tous ces composés métalliques vont tendre, une fois projetés sur le matériau à s'hydrolyser progressivement, se dégrader par condensation/réticulation pour faire un réseau présentant des liaisons métal-oxygène ayant une affinité particulièrement élevée avec les éléments actifs sous forme de particules d'oxydes métalliques du type  $\text{TiO}_2$  et étant insoluble dans l'eau.

Une seconde famille est celles des alkoxydes de silicium (silanes), par exemple de formule générale  $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$ , avec R et R' présentant le même type de radical que dans le cas de la première famille.

Il s'est révélé intéressant d'associer un promoteur d'adhérence de la première famille à un promoteur d'adhérence de la seconde, vu la similitude de leur réactivité/comportement et leur bonne compatibilité.

Une troisième famille de promoteur d'adhérence est la famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins et/ou d'alcalino-terreux, comme le silicate de sodium, de potassium ou de lithium. De type minéral, ce type de composé va durcir également par une réaction de type polycondensation, réticulation conduisant à la formation d'un réseau minéral avec des liaisons silicium-oxygène insoluble à l'eau et proche chimiquement des matériaux architecturaux du type tuile, terre cuite tout particulièrement.

Une quatrième famille de promoteur d'adhérence est celle des polysiloxanes, composés siliciés comme les silicates mais déjà sous une

forme polymère. Leur durcissement progressif est une réaction assimilable à une réticulation des polymères en question. Ils peuvent se présenter sous forme de micro-émulsions de siloxanes ou d'un mélange de silane(s) et de siloxane(s).

5           On voit que le choix du type de promoteur d'adhérence peut se faire parmi des matériaux très variés pouvant être de type composés métalliques hydrolysables, composés siliciés ou organo-siliciés, sous forme polymère ou non, en fonction notamment du type de matériau à traiter et du type d'éléments actifs. Tous ont le point commun d'être aptes, par  
10 durcissement progressif, à créer une matrice venant piéger et fixer les particules photocatalytiques au matériau architectural, durcissement pouvant se faire sans aucun traitement postérieur à la projection et " démarrant " conjointement avec l'évaporation de la phase liquide choisie pour faire les dispersions, généralement majoritairement de l'eau.

15           Deux variantes sont possibles concernant la mise en œuvre du procédé de traitement, la façon de projeter les dispersions sur le matériau à traiter.

La première variante consiste à projeter sur le matériau architectural une seule dispersion en phase liquide, comprenant à la fois  
20 les composés " actifs " photocatalytiques et le(s) promoteur(s) d'adhérence.

Cette variante a l'avantage de la simplicité, en ayant recours à un seul produit, une seule dispersion liquide minimisant tout risque d'erreur de la part du manipulateur. En revanche, la formulation de la dispersion peut s'avérer plus complexe pour assurer la compatibilité des éléments  
25 actifs et des promoteurs d'adhérence, sans sédimentation. Des additifs permettent l'obtention de dispersions stables, mais parfois, selon les cas, avec une durée de stockage une fois conditionnée qui peut s'avérer insuffisante.

La seconde variante permet de s'affranchir de cette contrainte : elle  
30 consiste à utiliser plusieurs dispersions en phases liquides, une ou plusieurs des dispersions contenant des éléments actifs et une ou plusieurs autres contenant les promoteurs d'adhérence, pluralité de

dispersions que l'on peut projeter conjointement ou l'une après l'autre contre le matériau à traiter. Le mode de réalisation particulièrement préféré de cette variante consiste à projeter dans un premier temps une dispersion contenant les éléments actifs du type particules de  $\text{TiO}_2$  et dans  
5 un second temps une dispersion contenant le promoteur d'adhérence qui vient jouer le rôle de fixateur vis-à-vis des particules déjà logées dans les pores du matériau. Entre les deux projections, il est préférable de laisser s'écouler un laps de temps suffisant pour que le matériau sèche (c'est-à-dire qu'une partie substantielle de l'eau de la première dispersion se soit  
10 évaporée).

Dans les deux variantes, il est bon d'ajuster la quantité de liquide projetée de façon à ne pas avoir un phénomène de ruissellement de liquide sur le matériau, mais plutôt d'imprégnation complète bien répartie sur toute la surface du matériau, quantité dépendant du niveau de  
15 perméabilité du matériau.

Avantageusement, on considère qu'une imprégnation du matériau par la ou les dispersions jusqu'au plus 400  $\mu\text{m}$ , notamment jusqu'au plus 100 ou 200  $\mu\text{m}$  est suffisante pour obtenir un effet anti-salissures notable. Cette profondeur d'imprégnation va correspondre à la profondeur de  
20 pénétration des éléments actifs dans le matériau, une fois fixés de manière permanente après séchage et durcissement du promoteur d'adhérence.

Une mise en œuvre avantageuse du procédé selon l'invention consiste à préparer et à conditionner la ou les dispersions en phase liquide sous forme concentrée, la dilution et/ou le mélange des  
25 dispersions se faisant juste avant emploi. Cela est tout particulièrement recommandé quand on traite des matériaux de construction lors de la pose ou de leur rénovation sur chantier, pour éviter le stockage de dispersions à forte dilution donc encombrantes et/ou pour permettre l'ajustement de la dilution en fonction du matériau à traiter à partir de  
30 dispersions concentrées standardisées. On peut en effet commercialiser la dispersion "prête à l'emploi", où l'utilisateur utilise la dispersion telle quelle, ou une dispersion "concentrée", que l'utilisateur aura à diluer de



façon appropriée. L'important est d'avoir les concentrations adéquates, dans les dispersions " prêtes à la projection ".

Comme mentionné plus haut, notamment pour stabiliser le promoteur d'adhérence mais aussi éventuellement pour stabiliser les éléments actifs en suspension colloïdale, il est préférable d'ajouter aux dispersions des additifs appropriés, notamment des composés organiques comme des  $\beta$ -dicétones, des acides ou des bases pour contrôler leur pH comme l'acide acétique ou l'acide nitrique, des polycarboxylates, des stabilisants comme les composés de la famille du glycol ou des composés connus pour être des agents de couplage comme des silanes.

Il est ainsi connu que les  $\beta$ -dicétones sont capables de stabiliser sous forme de complexe des composés organo-métalliques du type  $M(OR)_4$  ou  $MR'(OR)_3$  pouvant servir de promoteurs d'adhérence.

De même, les polycarboxylates sont aptes à stabiliser la dispersion colloïdale de particules photocatalytiques. Les dérivés du glycol et les acides ont un effet favorable de stabilisation vis-à-vis de certains des promoteurs d'adhérence et/ou de certains des composés actifs de l'invention.

On règle de façon appropriée les concentrations en composés actifs et en promoteur d'adhérence dans les dispersions. Par convention, les valeurs d'extrait sec indiquées dans le présent texte sont celles des dispersions " prêtes à la projection " évoquées plus haut. On a coutume, pour ce faire, de choisir comme caractéristique l'extrait sec de ces dispersions, mesuré de façon connue par traitement thermique de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$ , par exemple selon la norme NF-T30-011. De préférence, l'extrait sec des dispersions correspondant aux composés photocatalytiques est d'au plus 30%, notamment d'au plus 20, 15 ou 10%, et de préférence d'au moins 0,5%. La gamme préférée est par exemple de l'ordre de 1 à 5%.

De même, l'extrait sec des dispersions " prêtes à la projection " correspondant au(x) promoteur(s) d'adhérence est de préférence ajusté à une valeur d'au plus 20% ou au plus 15%, ou au plus 10 ou 5%, notamment d'au moins 0,2%, par exemple entre 0,25 et 2%.

Comme on l'a vu plus haut, on peut traiter le matériau avec une seule dispersion contenant tous les composés, ou avec plusieurs dispersions, notamment une contenant les éléments actifs et l'autre le promoteur d'adhérence. Tout au long du présent brevet, il faut en fait  
5 comprendre le terme de " dispersion " par toute phase majoritairement liquide qui contient des composés solides et/ou liquides qui peuvent se trouver en suspension (particules solides) ou en dispersion, par exemple une dispersion colloïdale, ou qui créent des émulsions ou qui se trouvent solubilisés, dissous. Ainsi, par exemple, une dispersion au sens de  
10 l'invention peut concerner une phase liquide ne comprenant que le promoteur d'adhérence complètement solubilisé dans le liquide.

Ces sélections de taux d'extrait sec résultent d'un compromis optimal entre différents critères à respecter. En effet, la concentration en composés actifs doit être suffisante pour obtenir la fonctionnalité  
15 recherchée, cependant une concentration trop importante n'est pas dénuée d'inconvénients, notamment en ce qui concerne l'aspect du matériau. Ainsi, les particules d'oxydes de titane projetées en trop grande quantité et/ou si elles s'amalgament sur le matériau architectural tendent à le blanchir et à le rendre plus brillant, ce qui n'est pas jugé souhaitable  
20 en général. La sélection du taux de promoteur d'adhérence tient compte du taux de composés actifs à fixer. On voit qu'un rapport de 1 à 10, notamment de 3 à 5 entre les deux extraits secs (composés actifs par rapport au promoteur d'adhérence) est souhaitable.

De manière générale, on choisit de préférence les paramètres de ces  
25 dispersions et les quantités projetées de façon à ce que la quantité de matériau " solide " (essentiellement les composés " actifs " et les promoteurs d'adhérence, et éventuellement tous les autres additifs) effectivement fixée par le matériau architectural soit d'au plus 10 g/m<sup>2</sup> et par exemple d'au moins 0,5 g/m<sup>2</sup>, de préférence entre 1 g/m<sup>2</sup> et 8 g/m<sup>2</sup>, là  
30 encore avec le double objectif de performance anti-salissures et de minimisation de modification d'aspect lié au traitement. Il s'agit d'une quantité " théorique " calculée en fonction de la quantité de dispersion

projetée et de la concentration en composés intéressant l'invention dans la ou les dispersions projetées (après évaporation de l'eau).

Comme mentionné plus haut, un gros avantage de l'invention réside dans le fait que l'élimination de la phase liquide des dispersions et le durcissement du ou des promoteur(s) d'adhérence après projection sur le matériau peut se faire en atmosphère ambiante, spontanément, sans nécessiter de post-traitement de type traitement thermique.

Généralement, on projette de l'ordre de 100ml à 10 litres de dispersion par m<sup>2</sup> de matériau à traiter.

L'invention a également pour objet les dispersions elles-mêmes, notamment celles associant dans une même phase liquide les composés " actifs " et le(s) promoteur(s) d'adhérence, avec un extrait sec de l'ensemble de ces composés dans les dispersions " prêtes à la projection " généralement compris entre 0,5 et 25%, notamment entre 1 et 5%, se décomposant en environ 50 à 80% de cet extrait sec en composés " actifs " et en environ 20 à 50% de cet extrait sec en promoteur(s) d'adhérence.

L'invention a également pour objet le matériau architectural décrit plus haut une fois traité, à savoir présentant les propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides par imprégnation sur une épaisseur de notamment 400 µm au plus, notamment de l'ordre d'au plus 100 µm, et de préférence au moins 20 nm, par des particules d'oxyde ou de sulfure métalliques photocatalytiques, associées à un ou plusieurs " fixateurs " issus du durcissement de composés qui sont les promoteurs d'adhérence décrits plus haut et éventuellement à un ou plusieurs additifs.

Comme évoqué plus haut, la profondeur d'imprégnation du matériau dépend d'un certain nombre de paramètres dont la porosité du matériau. La porosité, cependant, peut se définir selon différents critères et être mesurée par différentes méthodes. Un critère intéressant est le diamètre des pores, notamment des pores ouverts, ceux qui sont accessibles à l'imprégnation. Pour donner un ordre de grandeur non

limitatif, on considère généralement que les pores dans les enduits ont un diamètre pouvant aller de quelques dizaines de nanomètres à un ou quelques millimètres, ce que l'on peut mesurer par exemple par la méthode connue de porosité au mercure. Pour les tuiles, le diamètre est de l'ordre de 15 nanomètres à 15  $\mu\text{m}$ . Les dalles ou pavés de béton ont un diamètre de pores sensiblement identique à celui des enduits.

Un autre critère est le taux de porosité accessible du matériau, qui peut largement varier selon le matériau. Ainsi, par les tuiles notamment, ce taux est d'environ 10 à 40%, notamment autour de 20 à 25%.

Pour les bétons, la porosité est mesurée par des essais d'absorption d'eau, en masse (essais normalisés pour les dalles et les pavés) que l'on peut convertir en volume : schématiquement, on immerge une partie du matériau pour le saturer en eau, puis on le dessèche en étuve et on compare les masses du produit avant et après dessèchement (norme NF-P-31 301).

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs :

➡ la première variante consiste à traiter les matériaux à partir d'une dispersion aqueuse contenant à la fois les composés actifs et le promoteur d'adhérence.

Dans tous les exemples, les matières nécessaires au traitement selon l'invention sont les suivantes :

➤ le composé photocatalytique utilisé se présente sous la forme de particules P de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisées sous forme anatase, de diamètre environ 40 nm, en suspension colloïdale dans l'eau,

➤ un premier promoteur d'adhérence est le tétrabutoxyde de titane (" TBT "),

➤ un second promoteur d'adhérence est le glycidoxypropyle-triméthoxysilane (" glymo "),

↪ différents additifs sont utilisés : l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), l'acétylacétone ("acac"), le polyéthylèneglycol ("PEG") notamment de faible masse moléculaire (200), agissant comme dispersants ou stabilisants.

● Deux solutions  $S_1$  et  $S_2$  d'imprégnation ont été préparées ainsi :

- 5    ① - 25 g de PEG, 25 g d'eau à 0,7% volumique d' $\text{HNO}_3$  sont ajoutés à 19 g d'acac et 31 g de TBT, on obtient une solution "A",
- ② - puis on ajoute à 10 g de la solution "A" 80 g d'eau à 0,08% volumique d' $\text{HNO}_3$ , on obtient une solution " $B_1$ ",
- ③ - on ajoute à 20 g de la solution " $B_1$ " 10 g de particules de  $\text{TiO}_2$  dans
- 10    170 g d'eau, on obtient la solution " $S_1$ ",
- ③' - on ajoute à 40 g de la solution " $B_1$ " 10 g de particules de  $\text{TiO}_2$  dans 150 g d'eau, on obtient la solution " $S_2$ ".

● Deux solutions  $S_3$  et  $S_4$  ont été préparées ainsi :

- 15    ① - 25 g de PEG, 25 g d'eau à 0,7% volumique d' $\text{HNO}_3$  sont ajoutés à 19 g d'acac et 31 g de TBT, on obtient une solution "A",
- ② - puis on ajoute à 10 g de la solution "A" 80 g d'eau à 0,08% d' $\text{HNO}_3$  et 2,5 g de glymo", on obtient une solution " $B_2$ ",
- ③ - on ajoute à 20 g de la solution " $B_2$ " 10 g de particules de  $\text{TiO}_2$  dans 170 g d'eau, on obtient la solution " $S_3$ ",
- 20    ③' - on ajoute à 40 g de la solution " $B_2$ " 10 g de particules de  $\text{TiO}_2$  dans 150 g d'eau, on obtient la solution " $S_4$ ".

le tableau ci-dessous résume la formulation de ces quatre solutions, avec l'extrait sec (global), celui correspondant au  $\text{TiO}_2$ , celui correspondant à chacun des deux promoteurs, et, exprimés en pourcentages en poids par rapport à la phase aqueuse, les différents additifs.

25

Pour la mesure de l'extrait sec du TBT, on considère qu'il s'est transformé à 100% en  $\text{TiO}_2$ , et par celle du "glymo", on considère qu'il est transformé à 100% en  $\text{SiO}_2$ .

TABLEAU 1

| Solution       | Extrait sec | Particules<br>TiO <sub>2</sub> | TBT<br>(TiO <sub>2</sub> ) | Glymo<br>(SiO <sub>2</sub> ) | PEG  | acac | HNO <sub>3</sub> |
|----------------|-------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|------|------|------------------|
| S <sub>1</sub> | 1,35        | 1,25                           | 0,1                        | 0                            | 0,26 | 0,2  | 0,009            |
| S <sub>2</sub> | 1,45        | 1,25                           | 0,2                        | 0                            | 0,52 | 0,4  | 0,018            |
| S <sub>3</sub> | 1,45        | 1,25                           | 0,1                        | 0,07                         | 0,26 | 0,2  | 0,009            |
| S <sub>4</sub> | 1,55        | 1,25                           | 0,2                        | 0,4                          | 0,52 | 0,4  | 0,018            |

Ces solutions ont été appliquées par pulvérisation sur les matériaux pour atteindre une couverture de l'ordre de 0,3 à 1 g/m<sup>2</sup> mesurée par pesée, (c'est-à-dire que 0,3 à 1 g de l'ensemble des composés figurant dans le tableau 1 sont fixés par m<sup>2</sup> de matériau traité).

☉ Une première série d'essais a été effectuée sur des enduits de façade, constitués d'enduits hydrauliques commercialisés par la société Weber et Broutin et composés, de façon connue, de ciment, de charges (fibres, calcaire de dimensions de l'ordre de 20 à 100 µm), de granulats (quartz, mica, sable de l'ordre de 100 µm à 4 mm), d'additifs et de pigments. L'enduit traité ici est un enduit blanc de finition gratté et lavé, séché préalablement au traitement : les dispersions sont pulvérisées en direction de l'enduit, dans une quantité permettant de fixer environ 0,5 g/m<sup>2</sup> des composés contenus dans les dispersions (après évaporation de l'eau).

☉ Une seconde série d'essais a été effectuée sur des dalles de béton commercialisées par la société Stradal, sous la référence " 6512 polie " : les solutions ont été pulvérisées en direction de ces dalles de façon à fixer environ 0,3 g de matière par m<sup>2</sup>.

☉ Une troisième série d'essais a été effectuée sur des tuiles commercialisées par la Société Tuiles Briqueterie Française sous la dénomination commerciale " Romanée-Canal Rouge " : les solutions étant pulvérisées de façon à ce qu'environ 0,6 g de matière soit fixée par m<sup>2</sup>.

➡ la seconde variante consiste à traiter les matériaux avec deux dispersions, en pulvérisant d'abord sur le matériau une solution contenant les particules de TiO<sub>2</sub>, puis une seconde contenant le ou les

promoteurs d'adhérence, cette seconde pulvérisation s'effectuant dans un laps de temps suffisant après la première pour que le matériau soit substantiellement sec au toucher. La seconde dispersion vient ainsi jouer le rôle de fixateur par rapport aux particules de  $\text{TiO}_2$  déjà introduites sur et dans le matériau architectural.

● Une série d'essais a été effectuée sur les dalles décrites plus haut, utilisant une première solution  $S_5$  de particules de  $\text{TiO}_2$  à 1,25 % dans l'eau puis deux types de solutions contenant le promoteur d'adhérence :

- soit une solution  $S_6$  sous forme d'une micro-émulsion de siloxane commercialisée par Wacker sous la dénomination " SMK 2100 ",
- soit une solution  $S_6'$  sous forme d'une solution à base de sel d'ammonium de lactate de titane hydrosoluble.

La pulvérisation de la solution  $S_5$  est réalisée de façon à laisser 2 g de matière par  $\text{m}^2$  traité.

- 15 La pulvérisation des solutions  $S_6$  et  $S_6'$  est réalisée de façon à laisser 0,3 et 0,6  $\text{g}/\text{m}^2$  pour  $S_6$  ( $S_{6-1}$  et  $S_{6-2}$ ), 0,2 et 0,6  $\text{g}/\text{m}^2$  pour  $S_6'$  ( $S_{6'-1}$  et  $S_{6'-2}$ ).

Les propriétés de dégradation des salissures par photocatalyse de tous ces matériaux traités ont été testées de la façon suivante :

- la mesure de l'activité photocatalytique d'un matériau consiste à déposer une salissure modèle et à doser sa disparition au cours d'une irradiation par des ultraviolets. Comme les matériaux traités ici sont opaques, la mesure optique retenue est la colorimétrie. La salissure modèle est une encre organique noire,
- le mode opératoire est le suivant : l'encre utilisée est l'encre de retouche photographique Pébéo 8050. Après dilution à 20% dans l'eau, l'encre est pulvérisée sur l'échantillon à l'aide d'un pistolet à air comprimé. Un colorimètre Minolta CR-200 est employé pour mesurer la couleur (L, a, b). La présence d'encre induit une variation de L de l'ordre de 20 unités. Après séchage 2 heures, l'échantillon est exposé aux U.V. dans une boîte à lumière comportant 5 tubes Philips Cléo Performance, générant une dose de 5  $\text{W}/\text{m}^2$ . On note ainsi la variation de L en fonction du temps, moyennée sur 3 points de mesure. Pour chaque échantillon, on soustrait

la valeur mesurée à celle d'un échantillon de référence ne contenant pas de  $\text{TiO}_2$ . Enfin cette valeur est traduite en pourcentage de dégradation. La variation de L pour l'échantillon de référence est de l'ordre de 10% après 18 heures d'éclairage. Elle peut atteindre 100% pour un échantillon très actif. Les résultats obtenus peuvent se résumer de la façon suivante :

● Pour les essais selon la première variante (pulvérisation à partir d'une seule dispersion),

→ en ce qui concerne les enduits, tous les enduits traités quelle que soit la solution  $S_1$  à  $S_4$  utilisées, montrent une capacité à dégrader au moins 20% de la salissure en 1 heure. Au bout de 5 heures, l'enduit traité par  $S_1$  a dégradé environ 25% de la salissure, celui traité par  $S_2$  environ 28% de la salissure, celui traité par  $S_3$  environ 37% de la salissure et celui traité par  $S_4$  environ 43% de la salissure. Le témoin présente une activité photocatalytique nulle,

→ en ce qui concerne les dalles, au bout de 5 heures, la dalle traitée par  $S_1$  a dégradé 22% de la salissure, celle traitée par  $S_2$  14% de la salissure, celle traitée par  $S_3$  environ 33% de la salissure, et celle traitée par  $S_4$  environ 8% de la salissure. Au bout de 10 heures, c'est la dalle traitée par  $S_3$  qui est la plus performante, en ayant dégradé 30% de la salissure (25% pour la dalle traitée par  $S_1$ , 23% pour la dalle traitée par  $S_2$ , 13% pour la dalle traitée par  $S_4$ ),

→ en ce qui concerne les tuiles, au bout de 5 heures, les dégradations sont d'au moins 35% (traitement avec  $S_1$ ), notamment de 57% pour les tuiles traitées par  $S_4$  et  $S_3$ , jusqu'à 70% pour les tuiles traitées par  $S_2$ . Au bout de 10 heures, la dégradation est d'au moins 40% ( $S_1$ ), notamment 65% ( $S_3$  et  $S_4$ ), jusqu'à 90% avec  $S_2$ .

On constate donc que tous ces matériaux ont une activité photocatalytique notable, avec une activité particulièrement élevée pour les tuiles puisqu'elles peuvent dégrader jusqu'à 90% de la salissure modèle. C'est une preuve de l'importance de la nature du substrat choisi, aussi bien quant à sa nature chimique que quant à sa texture/porosité par exemple.



Des dispersions associant des particules de  $\text{TiO}_2$  et des promoteurs d'adhérence mono-composant (des titanates s'hydrolysant et réticulant progressivement au moins en partie en  $\text{TiO}_2$ ) ou bi-composant (avec en outre un silane se transformant de la même manière au moins en partie, en  $\text{SiO}_2$ ) sont donc efficaces.

● Pour les essais selon la deuxième variante (pulvérisation en deux étapes), au bout de 5 heures, les dalles traitées par  $S_5$  puis  $S_{6-1}$  dégradent environ 16% de la salissure et celles traitées par  $S_5$  puis  $S_{6-2}$  environ 25% de la salissure ; les dalles traitées par  $S_5$  puis  $S_{6-1}$  dégradent environ 34% de la salissure et celles traitées par  $S_5$  puis  $S_{6-2}$  environ 42% de la salissure. Au bout de 10 heures, les résultats s'échelonnent de 26% ( $S_5 + S_{6-1}$ ), de 32% ( $S_5 + S_{6-2}$ ), de 39% ( $S_5 + S_{6-1}$ ) jusqu'à 47% ( $S_5 + S_{6-2}$ ). Là encore, une activité anti-salissure notable a donc été observée pour les dalles, dépassant les 40% de dégradation contrairement aux dalles traitées en une fois.

On voit donc que le procédé selon l'invention propose différents modes de réalisation ajustables en fonction du matériau à traiter, du lieu de traitement, globalement faciles de mise en œuvre (un simple pulvérisateur d'eau a été utilisé) avec des performances anti-salissures claires.

Il va de soi que l'invention peut comprendre aussi des étapes avant ou après le traitement permettant notamment de conférer des fonctionnalités supplémentaires au matériau (traitement hydrofuge par exemple) ou d'améliorer l'efficacité du traitement anti-salissures (pré-traitement d'apprêt).

Si une partie significative des composés actifs photocatalytiques par ce mode de dépôt par projection en phase liquide migre dans l'épaisseur même du matériau, il rentre aussi dans le cadre de l'invention qu'une partie reste en surface pour former un film continu ou discontinu, dont on peut ajuster les caractéristiques pour qu'il soit de préférence essentiellement " neutre " sur le plan visuel.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de traitement par imprégnation d'un matériau architectural "perméable" comportant la projection sur le matériau architectural à traiter d'une ou plusieurs dispersions en phase liquide  
5 d'au moins un type de composés photocatalytiques à base d'oxyde ou de sulfure métallique et d'au moins un type de composé promoteur d'adhérence desdits composés photocatalytiques audit matériau architectural.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le  
10 matériau architectural "perméable" est un enduit de façade, des dalles ou des pavés de béton, du béton architectonique, des tuiles et tout matériau à base de composition cimentaire, de béton, de terre cuite, d'ardoise, de pierre du type granit ou marbre.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé**  
15 **en ce que** les composés photocatalytiques sont à base d'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé**  
**en ce que** les composés photocatalytiques sont sous forme de particules de diamètre moyen d'au plus 150, notamment d'au plus 100 nm, de  
20 préférence compris entre 20 et 60 nm, notamment en suspension colloïdale dans la phase liquide du type phase aqueuse.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé**  
**en ce que** le(s) promoteur(s) d'adhérence est (sont) soluble(s)/dispersable(s) en phase aqueuse.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé**  
**en ce que** le(s) promoteur(s) d'adhérence est (sont) apte(s), une fois projeté(s) sur le matériau architectural, à s'y fixer par durcissement provoqué par une modification chimique et/ou physique du type hydrolyse, carbonatation, réticulation, coalescence, durcissement le(s)  
30 rendant essentiellement insoluble(s) en phase aqueuse.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé**  
**en ce qu'un** type de promoteur d'adhérence est la famille des composés

organo-métalliques, notamment les tétralkoxydes de forme  $M(OR)_4$  ou des trialkoxydes de forme  $M(OR)_3R'$ , avec M un métal du type Ti ou Zr et R, R' un radical carboné du type alkyl linéaire ou ramifié, tous identiques ou différents, ayant notamment 1 à 6 C, ou de la famille des halogénures métalliques comme  $TiCl_4$  ou de la famille des alkoxydes de silicium.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'un** type de promoteur d'adhérence est la famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins et/ou d'alcalino-terreux, comme le silicate de potassium, de sodium ou de lithium.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'un** type de promoteur d'adhérence est la famille des polysiloxanes.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les phase(s) liquide(s) de la ou des dispersions est (sont) essentiellement aqueuse(s).

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** projette sur le matériau architectural une seule dispersion en phase liquide comprenant à la fois le(s) composé(s) photocatalytique(s) et le(s) promoteur(s) d'adhérence.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** projette simultanément ou les unes après les autres une ou plusieurs dispersions contenant les composés photocatalytiques et une ou plusieurs dispersions contenant les promoteurs d'adhérence, en projetant de préférence d'abord une dispersion contenant des composés photocatalytiques puis une ou plusieurs dispersions contenant le ou les promoteur(s) d'adhérence.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'imprégnation du matériau architectural se fait sur une épaisseur allant jusqu'au plus 400  $\mu m$  ou 100  $\mu m$ .

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** prépare et conditionne la ou les dispersions en phase liquide

sous forme concentrée, la dilution et/ou le mélange des dispersions se faisant juste avant emploi.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les dispersions comprennent des additifs visant à stabiliser la ou les dispersions en phase liquide, notamment du type agent chélatant/stabilisant tels que des  $\beta$ -dicétones, des acides comme l'acide acétique ou l'acide nitrique, des composés de la famille du glycol, des polycarboxylates, des composés de la famille des silanes.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'extrait sec en composés photocatalytiques des dispersions prêtes à la projection sur le matériau architectural est ajusté à une valeur d'au plus 30%, notamment d'au plus 10% et d'au moins 0,5%, de préférence compris entre 1 et 5%.

17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'extrait sec en promoteur(s) d'adhérence des dispersions prêtes à la projection sur le matériau architectural est ajusté à une valeur d'au plus 20%, notamment d'au moins 0,2%, de préférence entre 0,25 et 2%.

18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la quantité de composés photocatalytiques et de promoteurs d'adhérence fixée au matériau architectural par projection de la ou des dispersions qui les contiennent est d'au plus 10 g/m<sup>2</sup> de surface traitée, notamment d'au moins 0,5 g/m<sup>2</sup>, de préférence entre 1 g/m<sup>2</sup> et 10 g/m<sup>2</sup>.

19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'élimination de la phase liquide des dispersions et le durcissement du ou des promoteurs d'adhérence après projection sur le matériau architectural se font en atmosphère ambiante, sans post-traitement du type traitement thermique.

20. Dispersion liquide en phase essentiellement aqueuse comprenant :

30 ↪ des particules d'oxyde ou de sulfure métallique à propriétés photocatalytiques du type oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, notamment en suspension colloïdale,

- un ou plusieurs types de promoteurs d'adhérence desdites particules appartenant à la famille des composés organo-métalliques et/ou à la famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux et/ou à la famille des polysiloxanes et/ou celle des alkoxydes de silicium,
- 5 → éventuellement un ou plusieurs additifs visant à stabiliser la dispersion tels que des  $\beta$ -dicétones, des acides, des composés de la famille des glycols.

21. Dispersion liquide selon la revendication 20, **caractérisée en ce que** son extrait sec est compris entre 0,5% et 2%, avec notamment entre  
10 50% et 80% de cet extrait sec sous forme de particules photocatalytiques et entre 20 à 50% de cet extrait sec sous forme de promoteur(s) d'adhérence.

22. Utilisation du procédé selon les revendications 1 à 19 ou de la dispersion selon les revendications 20 ou 21 pour traiter des matériaux  
15 architecturaux " perméables " du type enduit de façade, dalles ou pavés de béton, béton architectonique, tuiles et tout matériau à base de composition cimentaire, béton, terre cuite, pierre comme le marbre ou le granit, afin de leur conférer des propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides.

20 23. Matériau architectural " perméable ", notamment sous forme d'enduit de façade, de dalles ou pavés de béton, de tuiles et tout matériau à base de composition cimentaire, béton, terre cuite ou pierre, **caractérisé en ce qu'il** présente des propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides par imprégnation, notamment sur une  
25 épaisseur d'au plus 400  $\mu\text{m}$ , par des particules d'oxyde ou de sulfure métalliques photocatalytique du type  $\text{TiO}_2$  au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, associés à un ou plusieurs fixateurs issus du durcissement de promoteurs d'adhérence appartenant à la famille des organo-métalliques et/ou à la famille des silicates ou aluminosilicates  
30 d'alcalins ou d'alcalino-terreux et/ou à la famille des polysiloxanes, et/ou des alkoxydes de silicium et éventuellement des additifs.

24. Matériau architectural selon la revendication 23 **caractérisé en**  
**ce que** l'imprégnation se fait sur une épaisseur d'au moins 20 nm.

**PROCEDE DE TRAITEMENT DE MATERIAU ARCHITECTURAL**

5

La présente invention concerne un procédé de traitement de matériaux architecturaux, visant à leur conférer une nouvelle fonctionnalité.

10 Les matériaux plus particulièrement visés sont ceux utilisés dans le bâtiment en tant que matériau de façade, de bardage, de toiture ou de sol et susceptibles d'offrir une certaine porosité/perméabilité vis-à-vis de liquides relativement fluides, tels que l'eau, sur une profondeur décelable, par exemple d'au moins un à quelques microns. Il s'agit notamment de  
15 matériaux du type enduits de façade, dalles et pavés de béton, béton architectonique, tuiles, ardoises et tous matériaux de formes variées à base de composition cimentaire, de béton, de terre cuite, ou de pierre du type granit ou marbre.

La nouvelle fonctionnalité que l'invention cherche à leur conférer  
20 concerne des propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides, obtenues à l'aide de matériaux semi-conducteurs à base de sulfure ou d'oxyde métallique, notamment à base d'oxyde de titane cristallisé sous forme anatase, présentant une activité photocatalytique : ces matériaux sont en effet aptes, de manière connue, à initier des réactions radicalaires  
25 provoquant l'oxydation et la dégradation de produits organiques sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, des ultraviolets en ce qui concerne l'oxyde de titane.

Il y a actuellement une réelle demande pour ce nouveau type de fonctionnalité : ces matériaux utilisés dans la construction ont en effet  
30 tendance à perdre très vite leur aspect neuf en raison d'une part de leur présence dans des environnements salissants et d'autre part de leur porosité et/ou rugosité de surface qui facilitent l'accrochage de la

salissure. Les salissures fréquemment rencontrées sont par exemple les micro-organismes qui affectent non seulement l'aspect, mais aussi, à terme, les propriétés structurelles du matériau. Ainsi, les tuiles se recouvrent d'algues, de lichens ou de mousse en environnement humide.

- 5 Il en est de même pour les dalles ou pavés de béton quand ils sont utilisés pour faire des terrasses ou dans l'aménagement des jardins, et les enduits de façade constituent aussi un substrat propice au développement de végétaux de ce type.

- Des salissures proviennent également de l'encrassement généré par la pollution organique urbaine, constituée notamment de suies automobiles ou industrielles, suies qui tendent en outre à favoriser l'accrochage de poussières minérales sur le matériau, créant à sa surface des croûtes sombres.

- On peut aussi mentionner les salissures affectant les dalles de sol du type huile de vidange, graisse, et les façades, comme les graffitis.

- Apporter à tous ces matériaux une fonction " auto-nettoyante " par des éléments actifs photocatalytique apparaît donc donner une réponse au moins partielle à ce problème, en permettant à tout le moins d'espacer les opérations de nettoyage, ces éléments actifs favorisant la dégradation d'espèces organiques en présence d'oxygène, d'eau et d'un rayonnement approprié de type U.V., c'est-à-dire généralement dans les conditions d'exposition à l'atmosphère ambiante naturelle.

- Des publications font déjà état de l'utilisation de particules d'oxyde de titane photocatalytique pour traiter des matériaux architecturaux en vue d'obtenir un effet anti-salissures.

- Ainsi, la demande de brevet WO97/10185 décrit le dépôt de revêtements photocatalytiques sur des substrats verriers, revêtements comprenant des particules de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique et un liant minéral issu de la décomposition thermique à haute température de précurseurs organo-métalliques.

- On peut également citer la demande de brevet WO98/05601 décrivant l'incorporation de particules de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique



directement dans un liant hydraulique pour composition cimentaire pour faire des enduits de façade, et la demande de brevet EP-0 633 064 A1 décrivant des revêtements associant des particules de TiO<sub>2</sub> photocatalytique et un adhésif peu susceptible de dégradation  
5 photocatalytique du type polymère fluoré, pour traiter des substrats en verre ou en métal notamment.

L'invention a alors pour but d'améliorer le traitement de substrats architecturaux du type " perméable ", (ce terme ayant été explicité plus haut), par des composés photocatalytiques, amélioration visant  
10 notamment une plus grande simplicité et/ou une plus grande souplesse dans sa mise en œuvre, ainsi qu'une plus grande tenue de ces composés auxdits substrats.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de traitement par imprégnation de matériau architectural " perméable ", procédé comportant  
15 la projection sur le matériau d'une ou plusieurs dispersions en phase liquide d'au moins un type de composés photocatalytiques et d'au moins un type de composés promoteur d'adhérence desdits composés photocatalytiques audit matériau architectural.

On comprend par matériau " perméable " tout matériau utilisé dans  
20 la construction qui est susceptible de laisser pénétrer sur une certaine épaisseur des phases liquides du type aqueux, par exemple sur au moins 20 nm jusqu'à notamment 100 ou 50 µm, notamment sur au moins 1 à 10µ, soit notamment tous les types de matériaux cités dans le préambule de la présente demande.

On comprend par " imprégnation " le fait que l'essentiel du traitement conduit non seulement à un revêtement contenant les composés photocatalytiques et situé uniquement en surface du matériau, mais aussi à une introduction de ces composés dans l'épaisseur même du matériau grâce à la phase liquide vecteur et à sa porosité naturelle. Une  
25 fois le matériau traité, de la façon détaillée ci-dessous, les composés photocatalytiques (dits ci-après " actifs " par souci de concision) vont diffuser sur une certaine épaisseur dans une zone superficielle du  
30

matériau, en affleurant à sa surface, cette imprégnation étant éventuellement " complétée " par la formation d'un revêtement au dessus du matériau, revêtement qui est préférentiellement mince voire discontinu (ou inexistant).

- 5 En général, la concentration en éléments actifs dans le matériau diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de sa surface extérieure : un gradient de concentration s'établit avec la concentration la plus élevée dans la zone affleurant la surface extérieure du matériau.
- 10 Cette imprégnation qui tire partie des caractéristiques intrinsèques de porosité des matériaux traités est particulièrement avantageuse : en effet, d'une part on a observé une plus grande pérennité dans le temps de l'effet anti-salissures quand les éléments actifs diffusaient dans le matériau plutôt que lorsqu'ils restaient en surface, une telle diffusion rendant leur " accrochage " au substrat plus aisé et donc leur donnant une plus grande
- 15 durabilité. D'autre part, même s'il y a une usure progressive du matériau, l'effet anti-salissures va perdurer du fait de cette diffusion, l'usure découvrant progressivement une nouvelle zone active. Enfin, il s'est avéré plus facile de conserver l'aspect visuel du matériau en évitant de former véritablement une couche en surface. Il est en effet généralement requis
- 20 dans le domaine des matériaux de construction que tout traitement postérieur à la fabrication de ceux-ci, n'entraîne pas, ou le moins possible, de modification d'aspect, notamment de teinte, d'intensité de couleur, de brillance ou d'aspect mat.

- 25 De préférence, les composés " actifs " vis-à-vis de la photocatalyse sont à base d'oxyde(s) métallique(s) éventuellement dopé, par exemple de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de tungstène ou de l'oxyde d'étain. L'exemple préféré selon l'invention concerne l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, qui est la phase cristallisée qui confère au  $\text{TiO}_2$  ses propriétés photocatalytiques. Il peut aussi s'agir de semi-
- 30 conducteurs appartenant à la famille des sulfures, également au moins partiellement cristallisés comme le sulfure de zinc ou de bore. (Dans la suite du texte, pour plus de simplicité, on mentionnera plutôt l'oxyde de

titane, étant entendu que les indications données sont tout aussi valables pour les autres matériaux semi-conducteurs cités plus haut).

Avantageusement, ces composés " actifs " du type  $TiO_2$  sont utilisés sous forme de particules de diamètre moyen d'au plus de 150 ou 100 nm, notamment compris entre 20 et 60 nm, particules se trouvant de préférence en suspension colloïdale dans une phase liquide, notamment essentiellement aqueuse. On évite ainsi au mieux que les particules ne s'agglomèrent, ce qui diminuerait notablement leur efficacité. On facilite ainsi leur dispersion homogène sur le matériau, tout en évitant la modification de son aspect.

Le promoteur d'adhérence est une caractéristique importante de l'invention : de préférence, il est soluble/dispersable en phase essentiellement aqueuse, tout comme les composés " actifs ". Le choix de l'eau (majoritairement, même s'il peut être additionné de solvants organiques miscibles en petite quantité), est particulièrement avantageux au vu des matériaux à traiter : en effet, son coût, sa disponibilité, son absence d'éléments polluant sont très intéressants quand il s'agit de l'utiliser en quantité importante aussi bien dans l'usine de fabrication du matériau architectural (tuiles, dalles), que directement sur chantier lors de la pose même du matériau (enduits de façade), ou, alternativement, après une opération de nettoyage ou de ravalement, dans un contexte de rénovation de bâtiments par exemple.

Le promoteur d'adhérence est choisi préférentiellement de manière à être compatible chimiquement à la fois avec les composés " actifs " et le matériau architectural, pour assurer au mieux la répartition homogène et la fixation permanente des composés sur le matériau. Pour ce faire, on le choisit notamment de façon à ce qu'il soit apte, une fois projeté sur le matériau, à s'y fixer par durcissement, provoqué par une modification chimique et/ou physique dépendant de sa nature. Cette modification peut se faire dans un temps relativement court après projection ou plus progressivement, sans qu'il y ait nécessité de provoquer ce durcissement par un traitement spécifique du type chauffage. En effet, notamment si le

traitement se fait sur chantier, lors de la pose ou de la rénovation de matériaux de construction, il est important que la mise en œuvre du traitement soit la plus simple possible, (outre le fait que certains des matériaux peuvent ne pas pouvoir supporter des traitements particuliers).

- 5   Avantageusement, cette modification chimique et/ou physique spontanée, à l'exposition à l'atmosphère ambiante, peut être une carbonatation, une réaction de type réticulation et/ou une hydrolyse. Une modification de type physique peut être une coalescence.

Il est avantageux que cette transformation chimique les rende  
10   essentiellement insolubles en phase aqueuse, notamment dans une large gamme de pH (3-12). En effet, sans promoteur d'adhérence, les éléments " actifs " sous forme de particules ne parviennent pas à se fixer et sont lessivés par exemple par l'eau de pluie, dans un temps très court. Le rôle du promoteur d'adhérence est donc d'abord, en étant soluble/dispersable  
15   dans une phase liquide comme les composés " actifs ", de bien se mélanger, s'associer à eux. Puis le promoteur d'adhérence va les fixer définitivement au substrat en servant de liant, de matrice, du fait de son durcissement. S'il restait très soluble dans l'eau, le simple ruissellement d'eau de pluie entraînerait très vite les éléments actifs hors du matériau. Il  
20   est également important que le promoteur d'adhérence une fois durci résiste lui-même au mieux à l'effet de dégradation photocatalytique induite par son contact étroit avec les éléments " actifs ".

Plusieurs familles de promoteur d'adhérence sont intéressantes. On peut choisir qu'un seul type de promoteur d'adhérence ou en associer  
25   plusieurs, en une ou plusieurs dispersions liquides.

Une première famille est celle des composés organo-métalliques, notamment les tétraalkoxydes de forme  $M(OR)_4$ , avec M le métal du type Ti ou Zr et R un radical carboné du type alkyl linéaire ou ramifié, tous identiques ou différents, ayant notamment de 1 à 6 C. On peut citer  
30   notamment le tétrabutoxyde ou tétrapropoxyde de titane ou de zirconium. Il peut aussi s'agir de trialkoxydes du type  $MR'(OR)_3$  avec R et R' des radicaux identiques ou différents du type des radicaux décrits plus haut.

Il peut également s'agir d'halogénure métallique, notamment de chlorure comme  $\text{TiCl}_4$ .

Tous ces composés sont hautement hydrolysables et il est donc préférable, pour qu'ils restent stables jusqu'à leur utilisation, de les associer dans leur phase liquide avec au moins un agent chélatant/stabilisant, par exemple du type  $\beta$ -dicétone comme l'acétylacétone (2,4-pentanedione), le benzoylacétone (1-phényl-1,3 butanedione), le diisopropylacétylacétone, l'acide acétique, la diéthanolamine ou des composés de la famille des glycols comme l'éthylène glycol ou le tétraoctylèneglycol.

Tous ces composés métalliques vont tendre, une fois projetés sur le matériau à s'hydrolyser progressivement, se dégrader par condensation/réticulation pour faire un réseau présentant des liaisons métal-oxygène ayant une affinité particulièrement élevée avec les éléments actifs sous forme de particules d'oxydes métalliques du type  $\text{TiO}_2$  et étant insoluble dans l'eau.

Une seconde famille est celles des alkoxydes de silicium (silanes), par exemple de formule générale  $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$ , avec R et R' présentant le même type de radical que dans le cas de la première famille.

Il s'est révélé intéressant d'associer un promoteur d'adhérence de la première famille à un promoteur d'adhérence de la seconde, vu la similitude de leur réactivité/comportement et leur bonne compatibilité.

Une troisième famille de promoteur d'adhérence est la famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins et/ou d'alcalino-terreux, comme le silicate de sodium, de potassium ou de lithium. De type minéral, ce type de composé va durcir également par une réaction de type polycondensation, réticulation conduisant à la formation d'un réseau minéral avec des liaisons silicium-oxygène insoluble à l'eau et proche chimiquement des matériaux architecturaux du type tuile, terre cuite tout particulièrement.

Une quatrième famille de promoteur d'adhérence est celle des polysiloxanes, composés siliciés comme les silicates mais déjà sous une

forme polymère. Leur durcissement progressif est une réaction assimilable à une réticulation des polymères en question. Ils peuvent se présenter sous forme de micro-émulsions de siloxanes ou d'un mélange de silane(s) et de siloxane(s).

5           On voit que le choix du type de promoteur d'adhérence peut se faire parmi des matériaux très variés pouvant être de type composés métalliques hydrolysables, composés siliciés ou organo-siliciés, sous forme polymère ou non, en fonction notamment du type de matériau à traiter et  
10           durcissement progressif, à créer une matrice venant piéger et fixer les particules photocatalytiques au matériau architectural, durcissement pouvant se faire sans aucun traitement postérieur à la projection et " démarrant " conjointement avec l'évaporation de la phase liquide choisie pour faire les dispersions, généralement majoritairement de l'eau.

15           Deux variantes sont possibles concernant la mise en œuvre du procédé de traitement, la façon de projeter les dispersions sur le matériau à traiter.

          La première variante consiste à projeter sur le matériau architectural une seule dispersion en phase liquide, comprenant à la fois  
20           les composés " actifs " photocatalytiques et le(s) promoteur(s) d'adhérence.

          Cette variante a l'avantage de la simplicité, en ayant recours à un seul produit, une seule dispersion liquide minimisant tout risque d'erreur de la part du manipulateur. En revanche, la formulation de la dispersion peut s'avérer plus complexe pour assurer la compatibilité des éléments  
25           actifs et des promoteurs d'adhérence, sans sédimentation. Des additifs permettent l'obtention de dispersions stables, mais parfois, selon les cas, avec une durée de stockage une fois conditionnée qui peut s'avérer insuffisante.

          La seconde variante permet de s'affranchir de cette contrainte : elle  
30           consiste à utiliser plusieurs dispersions en phases liquides, une ou plusieurs des dispersions contenant des éléments actifs et une ou plusieurs autres contenant les promoteurs d'adhérence, pluralité de

dispersions que l'on peut projeter conjointement ou l'une après l'autre contre le matériau à traiter. Le mode de réalisation particulièrement préféré de cette variante consiste à projeter dans un premier temps une dispersion contenant les éléments actifs du type particules de  $\text{TiO}_2$  et dans un second temps une dispersion contenant le promoteur d'adhérence qui vient jouer le rôle de fixateur vis-à-vis des particules déjà logées dans les pores du matériau. Entre les deux projections, il est préférable de laisser s'écouler un laps de temps suffisant pour que le matériau sèche (c'est-à-dire qu'une partie substantielle de l'eau de la première dispersion se soit évaporée).

Dans les deux variantes, il est bon d'ajuster la quantité de liquide projetée de façon à ne pas avoir un phénomène de ruissellement de liquide sur le matériau, mais plutôt d'imprégnation complète bien répartie sur toute la surface du matériau, quantité dépendant du niveau de perméabilité du matériau.

Avantageusement, on considère qu'une imprégnation du matériau par la ou les dispersions jusqu'au plus 400  $\mu\text{m}$ , notamment jusqu'au plus 100 ou 200  $\mu\text{m}$  est suffisante pour obtenir un effet anti-salissures notable. Cette profondeur d'imprégnation va correspondre à la profondeur de pénétration des éléments actifs dans le matériau, une fois fixés de manière permanente après séchage et durcissement du promoteur d'adhérence.

Une mise en œuvre avantageuse du procédé selon l'invention consiste à préparer et à conditionner la ou les dispersions en phase liquide sous forme concentrée, la dilution et/ou le mélange des dispersions se faisant juste avant emploi. Cela est tout particulièrement recommandé quand on traite des matériaux de construction lors de la pose ou de leur rénovation sur chantier, pour éviter le stockage de dispersions à forte dilution donc encombrantes et/ou pour permettre l'ajustement de la dilution en fonction du matériau à traiter à partir de dispersions concentrées standardisées. On peut en effet commercialiser la dispersion "prête à l'emploi", où l'utilisateur utilise la dispersion telle quelle, ou une dispersion "concentrée", que l'utilisateur aura à diluer de

façon appropriée. L'important est d'avoir les concentrations adéquates, dans les dispersions " prêtes à la projection ".

Comme mentionné plus haut, notamment pour stabiliser le promoteur d'adhérence mais aussi éventuellement pour stabiliser les  
5 éléments actifs en suspension colloïdale, il est préférable d'ajouter aux dispersions des additifs appropriés, notamment des composés organiques comme des  $\beta$ -dicétones, des acides ou des bases pour contrôler leur pH comme l'acide acétique ou l'acide nitrique, des polycarboxylates, des stabilisants comme les composés de la famille du glycol ou des composés  
10 connus pour être des agents de couplage comme des silanes.

Il est ainsi connu que les  $\beta$ -dicétones sont capables de stabiliser sous forme de complexe des composés organo-métalliques du type  $M(OR)_4$  ou  $MR'(OR)_3$  pouvant servir de promoteurs d'adhérence.

De même, les polycarboxylates sont aptes à stabiliser la dispersion  
15 colloïdale de particules photocatalytiques. Les dérivés du glycol et les acides ont un effet favorable de stabilisation vis-à-vis de certains des promoteurs d'adhérence et/ou de certains des composés actifs de l'invention.

On règle de façon appropriée les concentrations en composés actifs et en promoteur d'adhérence dans les dispersions. Par convention, les  
20 valeurs d'extrait sec indiquées dans le présent texte sont celles des dispersions " prêtes à la projection " évoquées plus haut. On a coutume, pour ce faire, de choisir comme caractéristique l'extrait sec de ces dispersions, mesuré de façon connue par traitement thermique de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$ , par exemple selon la norme NF-T30-011. De préférence, l'extrait  
25 sec des dispersions correspondant aux composés photocatalytiques est d'au plus 30%, notamment d'au plus 20, 15 ou 10%, et de préférence d'au moins 0,5%. La gamme préférée est par exemple de l'ordre de 1 à 5%.

De même, l'extrait sec des dispersions " prêtes à la projection " correspondant au(x) promoteur(s) d'adhérence est de préférence ajusté à  
30 une valeur d'au plus 20% ou au plus 15%, ou au plus 10 ou 5%, notamment d'au moins 0,2%, par exemple entre 0,25 et 2%.



Comme on l'a vu plus haut, on peut traiter le matériau avec une seule dispersion contenant tous les composés, ou avec plusieurs dispersions, notamment une contenant les éléments actifs et l'autre le promoteur d'adhérence. Tout au long du présent brevet, il faut en fait  
5 comprendre le terme de " dispersion " par toute phase majoritairement liquide qui contient des composés solides et/ou liquides qui peuvent se trouver en suspension (particules solides) ou en dispersion, par exemple une dispersion colloïdale, ou qui créent des émulsions ou qui se trouvent solubilisés, dissous. Ainsi, par exemple, une dispersion au sens de  
10 l'invention peut concerner une phase liquide ne comprenant que le promoteur d'adhérence complètement solubilisé dans le liquide.

Ces sélections de taux d'extrait sec résultent d'un compromis optimal entre différents critères à respecter. En effet, la concentration en composés actifs doit être suffisante pour obtenir la fonctionnalité  
15 recherchée, cependant une concentration trop importante n'est pas dénuée d'inconvénients, notamment en ce qui concerne l'aspect du matériau. Ainsi, les particules d'oxydes de titane projetées en trop grande quantité et/ou si elles s'amalgament sur le matériau architectural tendent à le blanchir et à le rendre plus brillant, ce qui n'est pas jugé souhaitable  
20 en général. La sélection du taux de promoteur d'adhérence tient compte du taux de composés actifs à fixer. On voit qu'un rapport de 1 à 10, notamment de 3 à 5 entre les deux extraits secs (composés actifs par rapport au promoteur d'adhérence) est souhaitable.

De manière générale, on choisit de préférence les paramètres de ces  
25 dispersions et les quantités projetées de façon à ce que la quantité de matériau " solide " (essentiellement les composés " actifs " et les promoteurs d'adhérence, et éventuellement tous les autres additifs) effectivement fixée par le matériau architectural soit d'au plus  $10 \text{ g/m}^2$  et par exemple d'au moins  $0,5 \text{ g/m}^2$ , de préférence entre  $1 \text{ g/m}^2$  et  $8 \text{ g/m}^2$ , là  
30 encore avec le double objectif de performance anti-salissures et de minimisation de modification d'aspect lié au traitement. Il s'agit d'une quantité " théorique " calculée en fonction de la quantité de dispersion

projetée et de la concentration en composés intéressant l'invention dans la ou les dispersions projetées (après évaporation de l'eau).

Comme mentionné plus haut, un gros avantage de l'invention réside dans le fait que l'élimination de la phase liquide des dispersions et le durcissement du ou des promoteur(s) d'adhérence après projection sur le matériau peut se faire en atmosphère ambiante, spontanément, sans nécessiter de post-traitement de type traitement thermique.

Généralement, on projette de l'ordre de 100ml à 10 litres de dispersion par m<sup>2</sup> de matériau à traiter.

L'invention a également pour objet les dispersions elles-mêmes, notamment celles associant dans une même phase liquide les composés "actifs" et le(s) promoteur(s) d'adhérence, avec un extrait sec de l'ensemble de ces composés dans les dispersions "prêtes à la projection" généralement compris entre 0,5 et 25%, notamment entre 1 et 5%, se décomposant en environ 50 à 80% de cet extrait sec en composés "actifs" et en environ 20 à 50% de cet extrait sec en promoteur(s) d'adhérence.

L'invention a également pour objet le matériau architectural décrit plus haut une fois traité, à savoir présentant les propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides par imprégnation sur une épaisseur de notamment 400 µm au plus, notamment de l'ordre d'au plus 100 µm, et de préférence au moins 20 nm, par des particules d'oxyde ou de sulfure métalliques photocatalytiques, associées à un ou plusieurs "fixateurs" issus du durcissement de composés qui sont les promoteurs d'adhérence décrits plus haut et éventuellement à un ou plusieurs additifs.

Comme évoqué plus haut, la profondeur d'imprégnation du matériau dépend d'un certain nombre de paramètres dont la porosité du matériau. La porosité, cependant, peut se définir selon différents critères et être mesurée par différentes méthodes. Un critère intéressant est le diamètre des pores, notamment des pores ouverts, ceux qui sont accessibles à l'imprégnation. Pour donner un ordre de grandeur non

limitatif, on considère généralement que les pores dans les enduits ont un diamètre pouvant aller de quelques dizaines de nanomètres à un ou quelques millimètres, ce que l'on peut mesurer par exemple par la méthode connue de porosité au mercure. Pour les tuiles, le diamètre est  
5 de l'ordre de 15 nanomètres à 15  $\mu\text{m}$ . Les dalles ou pavés de béton ont un diamètre de pores sensiblement identique à celui des enduits.

Un autre critère est le taux de porosité accessible du matériau, qui peut largement varier selon le matériau. Ainsi, par les tuiles notamment, ce taux est d'environ 10 à 40%, notamment autour de 20 à 25%.

10 Pour les bétons, la porosité est mesurée par des essais d'absorption d'eau, en masse (essais normalisés pour les dalles et les pavés) que l'on peut convertir en volume : schématiquement, on immerge une partie du matériau pour le saturer en eau, puis on le dessèche en étuve et on compare les masses du produit avant et après dessèchement (norme NF-  
15 P-31 301).

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs :

➡ la première variante consiste à traiter les matériaux à partir d'une  
20 dispersion aqueuse contenant à la fois les composés actifs et le promoteur d'adhérence.

Dans tous les exemples, les matières nécessaires au traitement selon l'invention sont les suivantes :

➡ le composé photocatalytique utilisé se présente sous la forme de  
25 particules P de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisées sous forme anatase, de diamètre environ 40 nm, en suspension colloïdale dans l'eau,

➡ un premier promoteur d'adhérence est le tétrabutoxyde de titane (" TBT "),

30 ➡ un second promoteur d'adhérence est le glycidoxypropyle-triméthoxysilane (" glymo "),

➤ différents additifs sont utilisés : l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), l'acétylacétone ("acac"), le polyéthylèneglycol ("PEG") notamment de faible masse moléculaire (200), agissant comme dispersants ou stabilisants.

5        ➤ Deux solutions S1 et S2 d'imprégnation ont été préparées ainsi :

① - 25 g de PEG, 25 g d'eau à 0,7% volumique d' $\text{HNO}_3$  sont ajoutés à 19 g d'acac et 31 g de TBT, on obtient une solution "A",

② - puis on ajoute à 10 g de la solution "A" 80 g d'eau à 0,08% volumique d' $\text{HNO}_3$ , on obtient une solution "B1",

10    ③ - on ajoute à 20 g de la solution "B1" 10 g de particules de  $\text{TiO}_2$  dans 170 g d'eau, on obtient la solution "S1",

③' - on ajoute à 40 g de la solution "B1" 10 g de particules de  $\text{TiO}_2$  dans 150 g d'eau, on obtient la solution "S2".

➤ Deux solutions S3 et S4 ont été préparées ainsi :

15    ① - 25 g de PEG, 25 g d'eau à 0,7% volumique d' $\text{HNO}_3$  sont ajoutés à 19 g d'acac et 31 g de TBT, on obtient une solution "A",

② - puis on ajoute à 10 g de la solution "A" 80 g d'eau à 0,08% d' $\text{HNO}_3$  et 2,5 g de glymo", on obtient une solution "B2",

20    ③ - on ajoute à 20 g de la solution "B2" 10 g de particules de  $\text{TiO}_2$  dans 170 g d'eau, on obtient la solution "S3",

③' - on ajoute à 40 g de la solution "B2" 10 g de particules de  $\text{TiO}_2$  dans 150 g d'eau, on obtient la solution "S4".

25    Le tableau ci-dessous résume la formulation de ces quatre solutions, avec l'extrait sec (global), celui correspondant au  $\text{TiO}_2$ , celui correspondant à chacun des deux promoteurs, et, exprimés en pourcentages en poids par rapport à la phase aqueuse, les différents additifs.

30    Pour la mesure de l'extrait sec du TBT, on considère qu'il s'est transformé à 100% en  $\text{TiO}_2$ , et par celle du "glymo", on considère qu'il est transformé à 100% en  $\text{SiO}_2$ .

TABLEAU 1

| Solutio<br>n | Extrait<br>sec | Particul<br>es TiO <sub>2</sub> | TBT<br>(TiO <sub>2</sub> ) | Glymo<br>(SiO <sub>2</sub> ) | PEG  | acac | HNO <sub>3</sub> |
|--------------|----------------|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|------|------|------------------|
| S1           | 1,35           | 1,25                            | 0,1                        | 0                            | 0,26 | 0,2  | 0,009            |
| S2           | 1,45           | 1,25                            | 0,2                        | 0                            | 0,52 | 0,4  | 0,018            |
| S3           | 1,45           | 1,25                            | 0,1                        | 0,07                         | 0,26 | 0,2  | 0,009            |
| S4           | 1,55           | 1,25                            | 0,2                        | 0,4                          | 0,52 | 0,4  | 0,018            |

Ces solutions ont été appliquées par pulvérisation sur les matériaux pour atteindre une couverture de l'ordre de 0,3 à 1 g/m<sup>2</sup> mesurée par pesée, (c'est-à-dire que 0,3 à 1 g de l'ensemble des composés figurant dans le tableau 1 sont fixés par m<sup>2</sup> de matériau traité).

● Une première série d'essais a été effectuée sur des enduits de façade, constitués d'enduits hydrauliques commercialisés par la société Weber et Broutin et composés, de façon connue, de ciment, de charges (fibres, calcaire de dimensions de l'ordre de 20 à 100 µm), de granulats (quartz, mica, sable de l'ordre de 100 µm à 4 mm), d'additifs et de pigments. L'enduit traité ici est un enduit blanc de finition gratté et lavé, séché préalablement au traitement : les dispersions sont pulvérisées en direction de l'enduit, dans une quantité permettant de fixer environ 0,5 g/m<sup>2</sup> des composés contenus dans les dispersions (après évaporation de l'eau).

● Une seconde série d'essais a été effectuée sur des dalles de béton commercialisées par la société Stradal, sous la référence " 6512 polie " : les solutions ont été pulvérisées en direction de ces dalles de façon à fixer environ 0,3 g de matière par m<sup>2</sup>.

● Une troisième série d'essais a été effectuée sur des tuiles commercialisées par la Société Tuiles Briqueterie Française sous la dénomination commerciale " Romanée-Canal Rouge " : les solutions étant pulvérisées de façon à ce qu'environ 0,6 g de matière soit fixée par m<sup>2</sup>.

➡ La seconde variante consiste à traiter les matériaux avec deux dispersions, en pulvérisant d'abord sur le matériau une solution contenant les particules de TiO<sub>2</sub>, puis une seconde contenant le ou les

promoteurs d'adhérence, cette seconde pulvérisation s'effectuant dans un laps de temps suffisant après la première pour que le matériau soit substantiellement sec au toucher. La seconde dispersion vient ainsi jouer le rôle de fixateur par rapport aux particules de  $\text{TiO}_2$  déjà introduites sur et dans le matériau architectural.

● Une série d'essais a été effectuée sur les dalles décrites plus haut, utilisant une première solution S5 de particules de  $\text{TiO}_2$  à 1,25 % dans l'eau puis deux types de solutions contenant le promoteur d'adhérence :

→ soit une solution S6 sous forme d'une micro-émulsion de siloxane commercialisée par Wacker sous la dénomination " SMK 2100 ",

→ soit une solution S6' sous forme d'une solution à base de sel d'ammonium de lactate de titane hydrosoluble.

La pulvérisation de la solution S5 est réalisée de façon à laisser 2 g de matière par  $\text{m}^2$  traité.

La pulvérisation des solutions S6 et S6' est réalisée de façon à laisser 0,3 et 0,6  $\text{g}/\text{m}^2$  pour S6 (S6-1 et S6-2), 0,2 et 0,6  $\text{g}/\text{m}^2$  pour S6' (S6'-1 et S6'-2).

Les propriétés de dégradation des salissures par photocatalyse de tous ces matériaux traités ont été testées de la façon suivante :

→ la mesure de l'activité photocatalytique d'un matériau consiste à déposer une salissure modèle et à doser sa disparition au cours d'une irradiation par des ultraviolets. Comme les matériaux traités ici sont opaques, la mesure optique retenue est la colorimétrie. La salissure modèle est une encre organique noire,

→ le mode opératoire est le suivant : l'encre utilisée est l'encre de retouche photographique Pébéo 8050. Après dilution à 20% dans l'eau, l'encre est pulvérisée sur l'échantillon à l'aide d'un pistolet à air comprimé. Un colorimètre Minolta CR-200 est employé pour mesurer la couleur (L, a, b). La présence d'encre induit une variation de L de l'ordre de 20 unités. Après séchage 2 heures, l'échantillon est exposé aux U.V. dans une boîte à lumière comportant 5 tubes Philips Cléo Performance, générant une dose de 5  $\text{W}/\text{m}^2$ . On note ainsi la variation de L en fonction du temps,

moyennée sur 3 points de mesure. Pour chaque échantillon, on soustrait la valeur mesurée à celle d'un échantillon de référence ne contenant pas de  $\text{TiO}_2$ . Enfin cette valeur est traduite en pourcentage de dégradation. La variation de L pour l'échantillon de référence est de l'ordre de 10% après 18 heures d'éclairage. Elle peut atteindre 100% pour un échantillon très actif. Les résultats obtenus peuvent se résumer de la façon suivante :

➤ Pour les essais selon la première variante (pulvérisation à partir d'une seule dispersion),

➤ en ce qui concerne les enduits, tous les enduits traités quelle que soit la solution S1 à S4 utilisées, montrent une capacité à dégrader au moins 20% de la salissure en 1 heure. Au bout de 5 heures, l'enduit traité par S1 a dégradé environ 25% de la salissure, celui traité par S2 environ 28% de la salissure, celui traité par S3 environ 37% de la salissure et celui traité par S4 environ 43% de la salissure. Le témoin présente une activité photocatalytique nulle,

➤ en ce qui concerne les dalles, au bout de 5 heures, la dalle traitée par S1 a dégradé 22% de la salissure, celle traitée par S2 14% de la salissure, celle traitée par S3 environ 33% de la salissure, et celle traitée par S4 environ 8% de la salissure. Au bout de 10 heures, c'est la dalle traitée par S3 qui est la plus performante, en ayant dégradé 30% de la salissure (25% pour la dalle traitée par S1, 23% pour la dalle traitée par S2, 13% pour la dalle traitée par S4),

➤ en ce qui concerne les tuiles, au bout de 5 heures, les dégradations sont d'au moins 35% (traitement avec S1), notamment de 57% pour les tuiles traitées par S4 et S3, jusqu'à 70% pour les tuiles traitées par S2. Au bout de 10 heures, la dégradation est d'au moins 40% (S1), notamment 65% (S3 et S4), jusqu'à 90% avec S2.

On constate donc que tous ces matériaux ont une activité photocatalytique notable, avec une activité particulièrement élevée pour les tuiles puisqu'elles peuvent dégrader jusqu'à 90% de la salissure modèle. C'est une preuve de l'importance de la nature du substrat choisi,

aussi bien quant à sa nature chimique que quant à sa texture/porosité par exemple.

Des dispersions associant des particules de  $\text{TiO}_2$  et des promoteurs d'adhérence mono-composant (des titanates s'hydrolysant et réticulant progressivement au moins en partie en  $\text{TiO}_2$ ) ou bi-composant (avec en outre un silane se transformant de la même manière au moins en partie, en  $\text{SiO}_2$ ) sont donc efficaces.

● Pour les essais selon la deuxième variante (pulvérisation en deux étapes), au bout de 5 heures, les dalles traitées par S5 puis S6-1 dégradent environ 16% de la salissure et celles traitées par S5 puis S6-2 environ 25% de la salissure ; les dalles traitées par S5 puis S6'-1 dégradent environ 34% de la salissure et celles traitées par S5 puis S6'-2 environ 42% de la salissure. Au bout de 10 heures, les résultats s'échelonnent de 26% (S5 + S6-1), de 32% (S5 + S6-2), de 39% (S5 + S6'-1) jusqu'à 47% (S5 + S6'-2). Là encore, une activité anti-salissure notable a donc été observée pour les dalles, dépassant les 40% de dégradation contrairement aux dalles traitées en une fois.

On voit donc que le procédé selon l'invention propose différents modes de réalisation ajustables en fonction du matériau à traiter, du lieu de traitement, globalement faciles de mise en œuvre (un simple pulvérisateur d'eau a été utilisé) avec des performances anti-salissures claires.

Il va de soi que l'invention peut comprendre aussi des étapes avant ou après le traitement permettant notamment de conférer des fonctionnalités supplémentaires au matériau (traitement hydrofuge par exemple) ou d'améliorer l'efficacité du traitement anti-salissures (pré-traitement d'apprêt).

Si une partie significative des composés actifs photocatalytiques par ce mode de dépôt par projection en phase liquide migre dans l'épaisseur même du matériau, il rentre aussi dans le cadre de l'invention qu'une partie reste en surface pour former un film continu ou discontinu, dont on



peut ajuster les caractéristiques pour qu'il soit de préférence essentiellement " neutre " sur le plan visuel.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement par imprégnation d'un matériau architectural "perméable" comportant la projection sur le matériau architectural à traiter d'une ou plusieurs dispersions en phase liquide d'au moins un type de composés photocatalytiques à base d'oxyde ou de sulfure métallique et d'au moins un type de composé promoteur d'adhérence desdits composés photocatalytiques audit matériau architectural.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau architectural "perméable" est un enduit de façade, des dalles ou des pavés de béton, du béton architectonique, des tuiles et tout matériau à base de composition cimentaire, de béton, de terre cuite, d'ardoise, de pierre du type granit ou marbre.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés photocatalytiques sont à base d'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés photocatalytiques sont sous forme de particules de diamètre moyen d'au plus 150, notamment d'au plus 100 nm, de préférence compris entre 20 et 60 nm, notamment en suspension colloïdale dans la phase liquide du type phase aqueuse.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le(s) promoteur(s) d'adhérence est (sont) soluble(s)/dispersable(s) en phase aqueuse.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le(s) promoteur(s) d'adhérence est (sont) apte(s), une fois projeté(s) sur le matériau architectural, à s'y fixer par durcissement provoqué par une modification chimique et/ou physique du type hydrolyse, carbonatation, réticulation, coalescence, durcissement le(s) rendant essentiellement insoluble(s) en phase aqueuse.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un type de promoteur d'adhérence est la famille des composés

organo-métalliques, notamment les tétralkoxydes de forme  $M(OR)_4$  ou des trialkoxydes de forme  $M(OR)_3R'$ , avec M un métal du type Ti ou Zr et R, R' un radical carboné du type alkyl linéaire ou ramifié, tous identiques ou différents, ayant notamment 1 à 6 C, ou de la famille des halogénures métalliques comme  $TiCl_4$  ou de la famille des alkoxydes de silicium.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un type de promoteur d'adhérence est la famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins et/ou d'alcalino-terreux, comme le silicate de potassium, de sodium ou de lithium.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un type de promoteur d'adhérence est la famille des polysiloxanes.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les phase(s) liquide(s) de la ou des dispersions est (sont) essentiellement aqueuse(s).

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on projette sur le matériau architectural une seule dispersion en phase liquide comprenant à la fois le(s) composé(s) photocatalytique(s) et le(s) promoteur(s) d'adhérence.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on projette simultanément ou les unes après les autres une ou plusieurs dispersions contenant les composés photocatalytiques et une ou plusieurs dispersions contenant les promoteurs d'adhérence, en projetant de préférence d'abord une dispersion contenant des composés photocatalytiques puis une ou plusieurs dispersions contenant le ou les promoteur(s) d'adhérence.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'imprégnation du matériau architectural se fait sur une épaisseur allant jusqu'au plus 400  $\mu m$  ou 100  $\mu m$ .

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on prépare et conditionne la ou les dispersions en phase liquide sous forme concentrée, la dilution et/ou le mélange des dispersions se faisant juste avant emploi.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les dispersions comprennent des additifs visant à stabiliser la ou les dispersions en phase liquide, notamment du type agent chélatant/stabilisant tels que des  $\beta$ -dicétones, des acides comme l'acide acétique ou l'acide nitrique, des composés de la famille du glycol, des polycarboxylates, des composés de la famille des silanes.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extrait sec en composés photocatalytiques des dispersions prêtes à la projection sur le matériau architectural est ajusté à une valeur d'au plus 30%, notamment d'au plus 10% et d'au moins 0,5%, de préférence compris entre 1 et 5%.

17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extrait sec en promoteur(s) d'adhérence des dispersions prêtes à la projection sur le matériau architectural est ajusté à une valeur d'au plus 20%, notamment d'au moins 0,2%, de préférence entre 0,25 et 2%.

18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de composés photocatalytiques et de promoteurs d'adhérence fixée au matériau architectural par projection de la ou des dispersions qui les contiennent est d'au plus 10 g/m<sup>2</sup> de surface traitée, notamment d'au moins 0,5 g/m<sup>2</sup>, de préférence entre 1 g/m<sup>2</sup> et 10 g/m<sup>2</sup>.

19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élimination de la phase liquide des dispersions et le durcissement du ou des promoteurs d'adhérence après projection sur le matériau architectural se font en atmosphère ambiante, sans post-traitement du type traitement thermique.

20. Dispersion liquide en phase essentiellement aqueuse comprenant :

- des particules d'oxyde ou de sulfure métallique à propriétés photocatalytiques du type oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, notamment en suspension colloïdale,
- un ou plusieurs types de promoteurs d'adhérence desdites particules appartenant à la famille des composés organo-métalliques et/ou à la

famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux et/ou à la famille des polysiloxanes et/ou celle des alkoxydes de silicium,

➤ éventuellement un ou plusieurs additifs visant à stabiliser la dispersion tels que des  $\beta$ -dicétones, des acides, des composés de la famille des glycols.

21. Dispersion liquide selon la revendication 20, caractérisée en ce que son extrait sec est compris entre 0,5% et 2%, avec notamment entre 50% et 80% de cet extrait sec sous forme de particules photocatalytiques et entre 20 à 50% de cet extrait sec sous forme de promoteur(s) d'adhérence.

22. Utilisation du procédé selon les revendications 1 à 19 ou de la dispersion selon les revendications 20 ou 21 pour traiter des matériaux architecturaux " perméables " du type enduit de façade, dalles ou pavés de béton, béton architectonique, tuiles et tout matériau à base de composition cimentaire, béton, terre cuite, pierre comme le marbre ou le granit, afin de leur conférer des propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides.

23. Matériau architectural " perméable ", notamment sous forme d'enduit de façade, de dalles ou pavés de béton, de tuiles et tout matériau à base de composition cimentaire, béton, terre cuite ou pierre, caractérisé en ce qu'il présente des propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides par imprégnation, notamment sur une épaisseur d'au plus 400  $\mu\text{m}$ , par des particules d'oxyde ou de sulfure métalliques photocatalytique du type  $\text{TiO}_2$  au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, associés à un ou plusieurs fixateurs issus du durcissement de promoteurs d'adhérence appartenant à la famille des organo-métalliques et/ou à la famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux et/ou à la famille des polysiloxanes, et/ou des alkoxydes de silicium et éventuellement des additifs.

24. Matériau architectural selon la revendication 23 caractérisé en ce que l'imprégnation se fait sur une épaisseur d'au moins 20 nm.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de traitement par imprégnation d'un matériau architectural " perméable " comportant la projection sur le matériau architectural à traiter choisi parmi les enduits de façade, les dalles ou les pavés de béton, le béton architectonique, les tuiles et tout matériau à base de composition cimentaire, de béton, de terre cuite, d'ardoise, de pierre du type granit ou marbre, d'une ou plusieurs dispersions en phase liquide d'au moins un type de composés photocatalytiques à base d'oxyde ou de sulfure métallique et d'au moins un type de composé promoteur d'adhérence desdits composés photocatalytiques audit matériau architectural, l'élimination de la phase liquide des dispersions et le durcissement du ou des promoteurs d'adhérence après projection sur le matériau architectural se faisant spontanément, en atmosphère ambiante.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les composés photocatalytiques sont à base d'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les composés photocatalytiques sont sous forme de particules de diamètre moyen d'au plus 150, notamment d'au plus 100 nm, de préférence compris entre 20 et 60 nm, notamment en suspension colloïdale dans la phase liquide du type phase aqueuse.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le(s) promoteur(s) d'adhérence est (sont) soluble(s)/dispersable(s) en phase aqueuse.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le(s) promoteur(s) d'adhérence est (sont) apte(s), une fois projeté(s) sur le matériau architectural, à s'y fixer par durcissement provoqué par une modification chimique et/ou physique du type hydrolyse, carbonatation, réticulation, coalescence, durcissement le(s) rendant essentiellement insoluble(s) en phase aqueuse.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'un** type de promoteur d'adhérence est la famille des composés organo-métalliques, notamment les tétralkoxydes de forme  $M(OR)_4$  ou des trialkoxydes de forme  $M(OR)_3R'$ , avec M un métal du type Ti ou Zr et R, R' un radical carboné du type alkyl linéaire ou ramifié, tous identiques ou différents, ayant

notamment 1 à 6 C, ou de la famille des halogénures métalliques comme  $\text{TiCl}_4$  ou de la famille des alkoxydes de silicium.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'un** type de promoteur d'adhérence est la famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins et/ou d'alcalino-terreux, comme le silicate de potassium, de sodium ou de lithium.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'un** type de promoteur d'adhérence est la famille des polysiloxanes.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les phase(s) liquide(s) de la ou des dispersions est (sont) essentiellement aqueuse(s).

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** projette sur le matériau architectural une seule dispersion en phase liquide comprenant à la fois le(s) composé(s) photocatalytique(s) et le(s) promoteur(s) d'adhérence.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'on** projette simultanément ou les unes après les autres une ou plusieurs dispersions contenant les composés photocatalytiques et une ou plusieurs dispersions contenant les promoteurs d'adhérence, en projetant de préférence d'abord une dispersion contenant des composés photocatalytiques puis une ou plusieurs dispersions contenant le ou les promoteur(s) d'adhérence.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'imprégnation du matériau architectural se fait sur une épaisseur allant jusqu'au plus 400  $\mu\text{m}$  ou 100  $\mu\text{m}$ .

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** prépare et conditionne la ou les dispersions en phase liquide sous forme concentrée, la dilution et/ou le mélange des dispersions se faisant juste avant emploi.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les dispersions comprennent des additifs visant à stabiliser la ou les dispersions en phase liquide, notamment du type agent chélatant/stabilisant tels que des  $\beta$ -dicétones, des acides comme l'acide acétique ou l'acide nitrique, des composés de la famille du glycol, des polycarboxylates, des composés de la famille des silanes.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'extrait sec en composés photocatalytiques des dispersions prêtes à la projection sur le matériau architectural est ajusté à une valeur d'au plus 30%, notamment d'au plus 10% et d'au moins 0,5%, de préférence compris entre 1 et 5 5%.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'extrait sec en promoteur(s) d'adhérence des dispersions prêtes à la projection sur le matériau architectural est ajusté à une valeur d'au plus 20%, notamment d'au moins 0,2%, de préférence entre 0,25 et 2%.

10 17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la quantité de composés photocatalytiques et de promoteurs d'adhérence fixée au matériau architectural par projection de la ou des dispersions qui les contiennent est d'au plus 10 g/m<sup>2</sup> de surface traitée, notamment d'au moins 0,5 g/m<sup>2</sup>, de préférence entre 1 g/m<sup>2</sup> et 10 g/m<sup>2</sup>.

15 18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'élimination de la phase liquide des dispersions et le durcissement du ou des promoteurs d'adhérence après projection sur le matériau architectural se font sans post-traitement du type traitement thermique.

19. Dispersion liquide en phase essentiellement aqueuse comprenant :

- 20 ➡ des particules d'oxyde ou de sulfure métallique à propriétés photocatalytiques du type oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, notamment en suspension colloïdale,
- ➡ un ou plusieurs types de promoteurs d'adhérence desdites particules appartenant à la famille des composés organo-métalliques et/ou à la famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux et/ou à la famille des alkoxydes de silicium,
- 25 ➡ éventuellement un ou plusieurs additifs visant à stabiliser la dispersion tels que des  $\beta$ -dicétones, des acides, des composés de la famille des glycols.

20. Dispersion liquide selon la revendication 19, *caractérisée en ce que* son extrait sec est compris entre 0,5% et 2%, avec notamment entre 50% et 80% de cet extrait sec sous forme de particules photocatalytiques et entre 20 à 50% de cet extrait sec sous forme de promoteur(s) d'adhérence.

21. Utilisation du procédé selon les revendications 1 à 18 ou de la dispersion selon les revendications 19 ou 20 pour traiter des matériaux



architecturaux " perméables " du type enduit de façade, dalles ou pavés de béton, béton architectonique, tuiles et tout matériau à base de composition cimentaire, béton, terre cuite, pierre comme le marbre ou le granit, afin de leur conférer des propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides.

- 5           22. Matériau architectural " perméable ", sous forme d'enduit de façade, de dalles ou pavés de béton, de tuiles et tout matériau à base de composition cimentaire, béton, terre cuite ou pierre, *caractérisé en ce qu'il* présente des propriétés anti-salissures, anti-fongiques et/ou bactéricides par imprégnation, sur une épaisseur d'au plus 400 µm, par des particules d'oxyde ou de sulfure
- 10   métalliques photocatalytique du type TiO<sub>2</sub> au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, associés à un ou plusieurs fixateurs issus du durcissement de promoteurs d'adhérence appartenant à la famille des organo-métalliques et/ou à la famille des silicates ou aluminosilicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux et/ou à la famille des polysiloxanes, et/ou des alkoxydes de silicium, et
- 15   éventuellement des additifs.

23. Matériau architectural selon la revendication 22, *caractérisé en ce que* l'imprégnation se fait sur une épaisseur d'au moins 20 nm.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**CUSTOMER NUMBER**

**22850**

703-413-3000

SERIAL NO.: 10/054,955

FILING DATE: JANUARY 25, 2002